

S PN=FR 2650268

S1

1 PN=FR 2650268

? T S1/7

1/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008578470

WPI Acc No: 1991-082502/ 199112

Low borate content glass for fibres - has magnesium and calcium oxide(s)

to replace part of boric oxide retaining good chemical resistance

Patent Assignee: NIPPON ELECTRIC GLASS CO (NIUM); NIPPON SHEET GLASS CO LTD (NIPG)

Inventor: NAKA J; YAMAMOTO S

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2650268	A	19910201	FR 908240	A	19900629	199112 B
JP 3037136	A	19910218	JP 89170637	A	19890630	199113
JP 96022764	B2	19960306	JP 89170637	A	19890630	199614

Priority Applications (No Type Date): JP 89170637 A 19890630

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 96022764	B2	3	C03C-013/00	Based on patent JP 3037136

Abstract (Basic): FR 2650268 A

A composition for a glass is claimed made up of the following compounds by weight. SiO₂ 54.5 to 57%, Al₂O₃ 13 to 16%, B₂O₃ 5 to 7.5%, CaO 21 to 23%, MgO 0.6 to 3%, (CaO+MgO) 21.6 to 24%, Na₂O 0 to 1%, K₂O 0 to 1%, (Na₂O+K₂O) 0 to 1%, TiO₂ 0 to 1%, F₃B₂O₃ 0 to 1%.

Characteristically there is no Li₂O, ZnO or F₂ in the glass. Glass fibres of the same composition are also claimed.

The particular proportions of each of the base compounds of SiO₂, Al₂O₃ and CaO are chosen to give a particular range of properties for the glass. A lower % of SiO₂ gives lower chemical resistivity and a higher % makes fusion more difficult, with the resultant glass having a tendency to devitrify. Lower Al₂O₃ %'s mean more devitrification and a higher liquidus temp., whilst a higher % makes it more difficult to form fibres. The use of MgO helps lower the fusion temp., and helps prevent devitrification without the use of a large amount of B₂O₃ or adding extra CaO, reducing the chemical resistance of the glass.

ADVANTAGE - A good glass for forming continuous fibres, without the use of large amounts of costly B₂O₃ is possible. It also has the advantage of reducing reducing the evaporation of B₂O₃ from the glass surface giving a heterogeneous product. The environmental disadvantages of using F₂ in the glass as a flux are avoided, as is the extra cost of using ZnO or Li₂O as a flux. The borate is compensated for by adding the lower priced MgO rather than extra CaO which would make the glass more liable to chemical attack.

Dwg.0/0

Derwent Class: F01; L01

International Patent Class (Main): C03C-013/00

International Patent Class (Additional): C03C-003/08

⑬ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

⑪ N° de publication :
la n° mis en que pour les
commandes de reproduction

2 650 268

⑫ N° d'enregistrement national :

90 08240

⑬ Int Cl⁴ : C 03 C 3/085.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑭ Date de dépôt : 29 juin 1990.

⑮ Priorité : JP, 30 juin 1989, n° 170 637/89.

⑰ Demandeur(s) : Société dite : NIPPON ELECTRIC
GLASS CO. LTD. — JP.

⑱ Inventeur(s) : Shigeru Yamamoto ; Jun Naka.

⑲ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOP « Brevets » n° 5 du 1^{er} février 1991.

⑳ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

㉑ Titulaire(s) :

㉒ Mandataire(s) : Cabinet Herburger.

㉓ Verre pour fibres de verre.

㉔ a) L'invention concerne un verre destiné à la fabrication
de fibres de verre.

b) Verre caractérisé en ce qu'il présente la composition
suivante : 54,5 à 57 % en poids de SiO₂, 13 à 16 % en poids
de Al₂O₃, 5 à 7,5 % en poids de B₂O₃, 21 à 23 % en poids de
CaO, 0,6 à 3 % en poids de MgO, 21,6 à 24 % en poids de
CaO + MgO, 0 à 1 % en poids de Na₂O, 0 à 1 % en poids
de K₂O, 0 à 1 % en poids de Na₂O + K₂O, 0 à 1 % en poids
de TiO₂, et 0 à 1 % en poids de Fe₂O₃, cette composition de
verre étant exempte ou pratiquement exempte de Li₂O, de ZnO
et de F₂.

c) L'invention s'applique à du verre pour fibres de verre.

FR 2 650 268 - A1

2650268

1

"Verre pour fibres de verre"

La présente invention concerne un verre et plus particulièrement un verre destiné à la production de fibres de verre continues à partir de celui-ci par amincissement, ce verre étant bon marché et n'étant pas sensible au problème de la pollution de l'environnement pendant sa production.

On connaît classiquement comme verre typique pouvant être aminci en fibres continues pour un usage industriel, ce qu'on appelle le "Verre E" décrit dans le brevet U.S.A. N° 2 334 691. Ce verre présente la composition suivante : 52 à 56 % en poids de SiO_2 , 12 à 16 % en poids de Al_2O_3 , 16 à 19 % en poids de CaO , 3 à 6 % en poids de MgO , et 9 à 11 % en poids de B_2O_3 .

Comme amélioration du verre ci-dessus, on connaît ce qu'on appelle le "Verre 621" qu'on prépare en supprimant le MgO de la formule du "Verre E" et en augmentant à la place la proportion de CaO . Cela est décrit dans le brevet U.S.A. N° 2 571 074. Le "Verre 621" présente la composition suivante : 52 à 56 % en poids de SiO_2 , 12 à 16 % en poids de Al_2O_3 , 19 à 25 % en poids de CaO et 8 à 13 % en poids de B_2O_3 .

Dans les deux "Verre E" et "Verre 621", la composition de base est une composition eutectique à base de SiO_2 - Al_2O_3 - CaO . Dans ces verres, pour

2650268

2

faciliter la fabrication et en particulier la fusion des verres, le SiO_2 est partiellement remplacé par du B_2O_3 , ou le CaO est partiellement remplacé par du MgO et la teneur en B_2O_3 est généralement de 8 % en poids ou plus.

Cependant, en ce qui concerne l'utilisation de B_2O_3 , il est apparu récemment que se posaient des problèmes liés à ce que les matières premières du B_2O_3 sont chères, à ce que le B_2O_3 peut s'évaporer dans le processus de fusion des verres indiqués ci-dessus, et à ce que la vaporisation du B_2O rend la composition des couches de surface des verres différente de celle des verres ci-après, et provoque des inhomogénéités. L'inhomogénéité des verres provoque des cassures des fibres pendant le processus de cuisson et conduit à une importante réduction de productivité. Dans ces conditions, on a proposé des compositions de verre présentant une moins grande teneur en B_2O_3 . Par exemple, une composition de verre présentant les proportions suivantes : 54 à 55 % en poids de SiO_2 , 13 à 14 % en poids de Al_2O_3 , 5,5 à 6,8 % en poids de B_2O_3 , 22 à 24 % en poids de CaO , et 0,2 à 0,5 % en poids de MgO , est proposée dans le brevet U.S.A. N° 4 166 747.

Dans cette composition, on ajoute le MgO en proportion de 0,2 à 0,5 % en poids pour diminuer la teneur en B_2O_3 . Cependant, lorsqu'on considère les exemples décrits dans ce brevet U.S.A., le MgO n'est pas en fait ajouté mais se trouve contenu sous forme d'impureté, et la quantité de MgO pouvant être présente sous forme d'impureté est limitée à 0,2 à 0,5 % en poids. Cette quantité est insuffisante pour obtenir l'effet du MgO .

Dans la publication de brevet Japonais 1-27008, on propose un verre pour fibres de verre

2650268

3

présentant une moins grande teneur en B_2O_3 . Dans ce verre cependant, on augmente la quantité de CaO pour compenser la diminution de B_2O_3 . Par suite, ce verre présente les inconvénients de se dévitrifier facilement et de ne pas être résistant aux produits chimiques.

Dans la publication de brevet Japonais 1-27009, on propose un autre verre pour fibres de verre présentant une teneur réduite en B_2O_3 . Dans ce verre cependant, on ajoute du ZnO pour compenser la diminution de B_2O_3 . Cependant, comme les matières premières du ZnO sont plus chères que celles du B_2O_3 , le remplacement du B_2O_3 par du ZnO n'est pas avantageux en termes de coût.

De plus, d'autres verres pour fibres de verre présentant une teneur réduite en B_2O_3 sont également proposés dans les demandes de brevet japonais publiées 60-264 345, 61-155 227 et 62-162 649. Cependant, ces verres contiennent du F_2 comme fondant et le F_2 s'évapore au cours du processus de fusion en posant un problème de pollution de l'environnement. Par suite, il n'est pas préférable d'inclure du F_2 dans les compositions de verre.

Dans la demande de brevet japonais publiée 48-37 411, on propose de remplacer le F_2 par du Li_2O comme fondant. Cependant, les matières premières du Li_2O sont beaucoup plus chères que celles du F_2 .

Ainsi, on fait fondre facilement les verres classiques à amincir pour former des fibres continues, en introduisant comme fondant du B_2O_3 en proportion de 8 % en poids ou plus, ou du F_2 . Cependant, le B_2O_3 est cher et tend à s'évaporer considérablement pendant le processus de fusion, tandis que le F_2 se vaporise dans l'air en posant un problème de pollution de l'environnement. Par suite, il est souhaitable que la

2650268

4

composition du verre ne contienne pas de F_2 et que la teneur en B_2O_3 soit réduite au maximum.

Cependant, si l'on augmente seulement la proportion de CaO pour résoudre le problème de la difficulté de fusion de la composition de verre lorsqu'on diminue la proportion de B_2O_3 , un autre problème apparaît du fait qu'une dévitrification tend à se produire dans le verre de sorte qu'il devient difficile d'amincir ce verre pour former des fibres continues. Si, en variante, on compense la diminution de B_2O_3 en ajoutant du ZnO , la composition de verre devient plus coûteuse.

La présente invention a donc pour but de créer un verre particulièrement bien adapté à la fabrication de fibres continues à partir de celui-ci, ce verre ne contenant pas de matériaux polluant l'environnement tels que par exemple le F_2 , et ne nécessitant pas de compenser la réduction d'utilisation du B_2O_3 par du ZnO et du Li_2O relativement chers, ce verre permettant en outre de s'affranchir complètement ou pratiquement complètement du problème d'apparition de la dévitrification, et de fabriquer des fibres de verre à partir de celui-ci.

A cet effet, la présente invention concerne un verre et une fibre de verre, caractérisés en ce qu'ils présentent la composition suivante : 54,5 à 57 % en poids de SiO_2 , 13 à 16 % en poids de Al_2O_3 , 5 à 7,5 % en poids de B_2O_3 , 21 à 23 % en poids de CaO , 0,6 à 3 % en poids de MgO , 21,6 à 24 % en poids de $CaO + MgO$, 0 à 1 % en poids de Na_2O , 0 à 1 % en poids de K_2O , 0 à 1 % en poids de $Na_2O + K_2O$, 0 à 1 % en poids de TiO_2 , et 0 à 1 % en poids de Fe_2O_3 , cette composition de verre étant exempte ou pratiquement exempte de Li_2O , de ZnO et de F_2 .

La présente invention est basée sur la

2650268

5

découverte du fait que, lorsqu'on diminue la teneur en B_2O_3 de la composition de verre le problème de la propriété de fusion d'une composition de verre est notablement réduite, peut être résolu en optimisant la teneur en MgO et CaO de la composition de verre.

Dans les verres classiques tels que le "Verre E" et les autres verres décrits ci-dessus, les compositions de base sont des compositions à base de SiO_2 - Al_2O_3 - CaO . Une partie du SiO_2 des compositions de base est remplacée par du B_2O_3 servant de fondant. Par suite, si la diminution de B_2O_3 est simplement compensée par du SiO_2 , les propriétés de fusion de ces verres sont détériorées. Si, en variante, on compense simplement la diminution de B_2O_3 par du Al_2O_3 , non seulement les propriétés de fusion des verres sont détériorées mais encore une dévitrification peut facilement se produire. Dans le cas où la compensation ci-dessus est effectuée en utilisant du CaO , si la proportion de CaO est excessive, la résistance des verres aux produits chimiques est également amenée à se détériorer, et une dévitrification peut se produire.

On a découvert qu'on pouvait empêcher efficacement la détérioration ci-dessus de la résistance aux produits chimiques et l'apparition de la dévitrification, en remplaçant une partie du CaO par du MgO . Cet avantage particulier ne peut être obtenu que lorsque les proportions de CaO et de MgO sont contrôlées avec précision dans leurs plages respectives convenables, car la composition de verre est basée sur sa composition eutectique et un léger écart par rapport à cette composition peut conduire à une augmentation importante de la température de liquéfaction et à l'apparition de la dévitrification.

Pour les raisons ci-dessus et autres, le

2650268

6

verre selon la présente invention est défini de manière à présenter la composition suivante : 54,5 à 57 % en poids de SiO_2 , 13 à 16 % en poids de Al_2O_3 , 5 à 7,5 % en poids de B_2O_3 , 21 à 23 % en poids de CaO , 0,6 à 3 % en poids de MgO , 21,6 à 24 % en poids de $\text{CaO} + \text{MgO}$, 0 à 1 % en poids de Na_2O , 0 à 1 % en poids de K_2O , 0 à 1 % en poids de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, 0 à 1 % en poids de TiO_2 et 0 à 1 % en poids de Fe_2O_3 , cette composition de verre étant exempte ou pratiquement exempte de Li_2O , ZnO et F_2 .

On décrira maintenant plus en détails les plages de proportions ci-dessus de chacun des éléments.

SiO_2 est l'un des éléments qui constituent la structure de base du verre. Lorsque la teneur en SiO_2 est inférieure à 54,5 % en poids, la résistance du verre aux produits chimiques se détériore, tandis que lorsque la teneur en SiO_2 dépasse 57 % en poids, la fusion du verre devient difficile et la dévitrification a tendance à se produire.

Al_2O_3 est également l'un des éléments qui constituent la structure de base du verre. Lorsque la teneur en Al_2O_3 est inférieure à 13 % en poids, la température liquidus augmente et la dévitrification a tendance à se produire, tandis que lorsque la teneur en Al_2O_3 dépasse 16 % en poids, la viscosité du verre en fusion augmente de sorte que la fusion du verre et son amincissement pour former des fibres continues deviennent difficiles.

B_2O_3 sert de fondant permettant de diminuer la viscosité du verre en fusion et de faciliter la fusion du verre et son amincissement pour former des fibres continues. Lorsque la teneur en B_2O_3 est inférieure à 5 % en poids, la viscosité du verre en fusion augmente à un point tel qu'il devient difficile

2650268

7

de l'amincir pour former des fibres continues. Au contraire, lorsque la teneur en B_2O_3 dépasse 7,5 % en poids, le verre devient cher et la quantité de B_2O_3 qui s'évapore du verre en fusion augmente de sorte que le verre devient inhomogène.

CaO est l'un des éléments qui constituent la structure de base du verre, et sert également de fondant. Lorsque la teneur en CaO est inférieure à 21 % en poids, la viscosité du verre en fusion du verre et son amincissement pour former des fibres continues deviennent difficiles. Au contraire, lorsque la teneur en CaO dépasse 23 % en poids, la dévitrification a tendance à se produire et la résistance du verre aux produits chimiques se détériore.

MgO empêche l'apparition de la dévitrification et sert de fondant. Cependant, lorsque la teneur en MgO est inférieure à 0,6 % en poids on ne peut empêcher suffisamment la dévitrification, tandis que lorsque la teneur en MgO dépasse 3 % en poids, la dévitrification a tendance à se produire.

Lorsque la teneur totale en CaO et en MgO est inférieure à 21,6 % en poids, la viscosité du verre en fusion augmente, tandis que lorsque la teneur totale en CaO et en MgO dépasse 24 % en poids, la dévitrification a tendance à se produire.

Chacun des éléments de Na_2O , K_2O , TiO_2 et Fe_2O_3 peut être contenu dans le verre sous forme d'impuretés, dans une proportion de 1,0 % au moins. Plus précisément, lorsque la proportion de chacun des éléments de Na_2O et K_2O dépasse 1,0 % en poids, les caractéristiques électriques du verre sont détériorées de sorte que la limite supérieure de la proportion de ces éléments est de 1 % en poids. De plus, lorsque la proportion de chacun des éléments de TiO_2 et Fe_2O_3 dépasse 1,0 % en poids, le verre devient coloré, de

2650268

8

sorte que la limite supérieure de la proportion de ces éléments est de 1,0 % en poids.

Exemple 1

Un mélange des éléments suivants a été placé
5 dans un creuset de platine et fondu à 1500° C pendant
4 heures :

		<u>% en poids</u>
10	SiO ₂	55,3
	Al ₂ O ₃	13,9
	B ₂ O ₃	6,8
	MgO	1,8
15	CaO	21,4
	Na ₂ O	0,3
	K ₂ O	0,1
	Fe ₂ O ₃	0,2
20	TiO ₂	0,2

Après la fusion, on a fait passer la composition de verre en fusion sur une plaque de carbone pour la recuire, ce qui a permis de préparer des échantillons de verre pour les mesures suivantes :

25 La viscosité du verre, a été mesurée par le procédé de tirage d'une bille de platine.

La température de formation de fibre du verre correspond à la température pour laquelle la viscosité du verre en fusion a atteint 10² pascal-seconde.
30

La température de fusion du verre correspond à la température pour laquelle la viscosité du verre en fusion a atteint 10² pascal-seconde.

La température liquidus du verre a été
35 mesurée par un examen visuel de la vitrification du

2650268

9

verre lorsqu'on laisse séjourner dans un four à gradient de température des particules finement divisées du verre, la taille de ces particules se situant entre 297×10^{-6} et 500×10^{-6} .

5 La résistance du verre aux produits chimiques a été mesurée par un essai de résistance à l'acide en utilisant une poudre du verre. Des particules finement divisées du verre présentant une
10 taille de particules se situant dans la plage de 297×10^{-6} à 500×10^{-6} ont été ajoutées à une solution à 10 % d'acide sulfurique, et l'on a laissé séjourner les particules dans la solution d'acide à 80°C pendant 16 heures, puis on a ensuite mesuré le
15 résultats des essais ci-dessus sont indiqués dans le TABLEAU.

Exemples 2 à 6 et Exemple Comparatif

La procédure de l'Exemple 1 a été répétée, sauf que la formule de l'échantillon de verre de
20 l'Exemple 1 a été remplacée par les formules indiquées dans le TABLEAU, et l'on a effectué les mêmes essais que dans l'Exemple 1.

Les résultats sont indiqués dans le TABLEAU ci-dessous.

25

30

35

2650268

10

T A B L E A U

COMPOSITION	EXEMPLES						EXEMPLE COMPARATIF
	1	2	3	4	5	6	
SiO_2	55,3	55,2	55,3	56,1	55,4	54,8	54,3
Al_2O_3	13,9	13,9	14,0	13,5	14,3	13,9	13,4
B_2O_3	6,8	6,8	6,7	5,8	6,2	6,8	6,5
MgO	1,8	0,8	1,3	2,2	1,7	1,8	0,3
CaO	21,4	22,5	21,9	21,6	21,7	22,0	23,7
Na_2O	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,5
K_2O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Fe_2O_3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
TiO_2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
F_2	-	-	-	-	-	-	0,5
Température de formation de fibre (°C)	1212	1210	1214	1217	1212	1205	1218
Température de fusion (°C)	1405	1395	1398	1410	1403	1392	1402
Température de liquéfaction (°C)	1083	1080	1082	1095	1085	1088	1115
Résistance à l'acide (%)	4,0	5,5	5,1	3,8	5,2	5,8	19,5

2650268

11

Les résultats indiqués dans le TABLEAU ci-dessus montrent que les échantillons de verre des Exemple 1 à 6 présentent des températures de formation de fibre de 1220° C ou moins, et des températures de fusion de 1420° C. Ces échantillons présentent donc d'excellentes propriétés de formation de fibre et de fusion. De plus, les températures liquides des échantillons sont de 1100° C ou moins, ce qui indique qu'il ne se produit qu'une dévitrification très fiable dans ces verres.

Au contraire, l'échantillon de verre de l'Exemple comparatif présente une température liquide élevée du fait de sa teneur élevée en CaO, et présente de mauvaises propriétés de formation de fibre. De plus, du fait de la teneur insuffisante en SiO₂, le taux de diminution de poids obtenu dans l'essai de résistance à l'acide est grand de sorte que ce verre présente une mauvaise résistance aux produits chimiques.

Ainsi, selon la présente invention, on obtient un verre à teneur réduite en B₂O₃, qui convient très bien à la fabrication de fibres continues et présente d'excellentes propriétés de formation de fibre et de fusion. Dans la présente invention, grâce à la réduction de la teneur en B₂O₃, on peut éviter l'inhomogénéité du verre qui pourrait sinon être produite par l'évaporation de B₂O₃, ce qui permet ainsi d'améliorer la qualité du verre. De plus, grâce à la réduction de la teneur en B₂O₃, et à la suppression de Li₂O et ZnO, on peut réduire le coût du verre.

De plus, le verre selon la présente invention présente une excellente résistance aux produits chimiques. Enfin, comme la composition de verre ne contient pas de F₂, il ne se pose aucun problème de

2650268

12

pollution de l'environnement pendant la fabrication du
verre.

5

10

15

20

25

30

35

2650268

13

REVENDICATIONS

1°) Verre caractérisé en ce qu'il présente la composition suivante : 54,5 à 57 % en poids de SiO_2 , 13 à 16 % en poids de Al_2O_3 , 5 à 7,5 % en poids de B_2O_3 , 21 à 23 % en poids de CaO , 0,6 à 3 % en poids de MgO , 21,6 à 24 % en poids de $\text{CaO} + \text{MgO}$, 0 à 1 % en poids de Na_2O , 0 à 1 % en poids de K_2O , 0 à 1 % en poids de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, 0 à 1 % en poids de TiO_2 , et 0 à 1 % en poids de Fe_2O_3 , cette composition de verre étant exempte ou pratiquement exempte de Li_2O , de ZnO et de F_2 .

2°) Fibres de verre caractérisé en ce qu'elles présentent la composition suivante : 54,5 à 57 % en poids de SiO_2 , 13 à 16 % en poids de Al_2O_3 , 5 à 7,5 % en poids de B_2O_3 , 21 à 23 % en poids de CaO , 0,6 à 3 % en poids de MgO , 21,6 à 24 % en poids de $\text{CaO} + \text{MgO}$, 0 à 1 % en poids de Na_2O , 0 à 1 % en poids de K_2O , 0 à 1 % en poids de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, 0 à 1 % en poids de TiO_2 , et 0 à 1 % en poids de Fe_2O_3 , cette composition de verre étant exempte ou pratiquement exempte de Li_2O , de ZnO et de F_2 .

25

30

35